

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ В РАДИОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ^{90}Sr

Черепанова М.А., Семенищев В.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.

Ельцина, Екатеринбург, Россия

maria.963@mail.ru , vovius82@mail.ru

Аннотация. Радиационный контроль стронция-90 является важным для решения природоохранных и экологических задач. Анализ литературных источников показывает нам, что методики по определению стронция-90 длительные, достаточно сложные и многостадийные, не исключены погрешности определения и заниженные результаты. Необходимо подобрать оптимальные условия определения данного изотопа, упростить анализ и ускорить, при этом снизить предел обнаружения до 0,1 Бк/л. В результате работы были изучены 5 сорбентов для предварительного концентрирования стронция. На основании сравнения сорбционных характеристик выбраны лучшие сорбенты, исследовали влияние pH на степень сорбции стронция. Для селективного выделения стронция-90 на тонкослойном сорбенте MnO_2 -ТАЦ изучили влияние pH и возможность отделения цезия-137.

Ключевые слова: Сорбция, стронций-90, изотопы стронция, селективное выделение, концентрирование, природные воды.

STUDING THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF INORGANIC SORBENTS IN RADIOCHEMICAL ANALYSIS OF ^{90}Sr

Cherepanova M.A., Semenishchev V.S

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,

Yekaterinburg, Russia

Abstract. Radiation monitoring of strontium-90 is important for solving nature conservation and ecological problems. The analysis of literature sources shows us that the methods for determining strontium-90 are long, rather complicated and multi-stage, determination errors and underestimated results are not excluded. It is necessary to select the optimal conditions for the determination of this isotope, simplify the analysis and accelerate, while reducing the detection limit to 0.1 Bq/L. As a result of the work, 5 sorbents for preliminary concentration of strontium were studied. Based on a comparison of the sorption characteristics, the best sorbents were selected, and the effect of pH on the degree of strontium sorption was investigated. For the selective isolation of strontium-90 on a thin-layer MnO_2 -CTA sorbent, the effect of pH and the possibility of separating cesium-137 were studied.

Key words: Sorption, strontium-90, strontium isotopes, selective separation, concentration, natural waters.

ВВЕДЕНИЕ

Все природные воды, должны подвергаться радиоэкологическому мониторингу. Основной задачей проведения радиационного контроля является, решение научных задач в условиях контроля над источником ионизирующего излучения, обеспечение контроля радиационной обстановки и радиационной безопасности. Данная работа посвящена разработке методики определения ^{90}Sr в воде. По физико-химическим свойствам стронций является аналогом кальция и в геохимических процессах его спутником, способен откладываться в костях, длительное его воздействие может приводить к развитию лучевой болезни, опухолей костей, кроветворной ткани. Так же важным является то, что дочерним радионуклидом стронция является иттрий – ^{90}Y , обладающий высокой максимальной энергией β -частиц (2,27 МэВ) [1].

Радиоактивный изотоп ^{90}Sr с относительно длительным периодом полураспада – 29,1 года – является одним из наиболее опасных продуктов деления урана и плутония, происходящего в ядерных реакторах, поскольку этот долгоживущий изотоп относится к биологически значимым радионуклидам. Он характеризуется высокой токсичностью из-за своей способности активно включаться в биологический круговорот веществ [2]. Опасность загрязнения стронцием заключается в его способности к миграции в природных средах. После выпадения, он включается в процессы миграции под влиянием природных факторов. Анализ литературных источников показывает нам, что методики по определению стронция-90 длительные, достаточно сложные и многостадийные, не исключены погрешности определения и заниженные результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе была предложена и изучена следующая принципиальная схема анализа стронция-90 в природных водах, представленная на рис. 1.



Рисунок 1 – Принципиальная схема анализа стронция-90 в природных водах

Первая стадия анализа предварительное неселективное концентрирование стронция из проб воды большого объема. Поскольку концентрации Na, K, Ca, Mg, Fe, в природных водах, как правило, на несколько порядков превышают концентрацию стабильного стронция, то желательно подобрать сорбент с достаточно большой обменной емкостью. Для предварительного концентрирования стронция из больших проб воды было изучено 5 сорбентов: органические сильнокислотные катиониты КУ-2 и Dowex Marathon, а также неорганические ионообменники фирмы Термоксид Т-3 (гидратированный диоксид циркония, температура сушки 100°C), Т-5 (гидратированный диоксид титана с добавкой 10% диоксида циркония, температура сушки 400°C), Т-3К (карбонат циркония). Данный этап предполагает проведение сорбции в динамике. С помощью насоса Унирол-01 пропускали 5 литров воды через колонку с сорбентом со скоростью 1,5 литра в час, через каждые 450 мл отбирали 50 мл.

Значения водородного показателя для речной воды варьируется в пределах 6,5-8,5 ед. рН, для болот в районе 5,5-6,0 ед. рН. Поэтому было изучено влияние рН на степень сорбции. Эксперимент проводили в условиях ограниченного объема пробы. Объем пробы 50 см³, масса сорбента 100 мг. Для определения влияния рН растворов было отобрано 7 проб, после чего устанавливали требуемое значение рН с помощью растворов HCl и NaOH. Диапазон измерений рН был от 1 до 10.

Десорбцию проводили 0.1М раствором соляной кислоты.

После неселективного сорбционного концентрирования стронция из природной воды было предложено использовать плоский тонкослойный сорбент MnO₂-ТАЦ для одновременного селективного выделения стронция и приготовления счетного образца для измерения. Поскольку десорбцию после концентрирования требуется проводить кислотой, необходимо было исследовать какое влияние оказывает рН, концентрация кальция и ионов аммония на сорбцию стронция сорбентом MnO₂-ТАЦ. Кроме того, требовалось изучить сорбционное поведение цезия-137 на данном сорбенте, т.к. цезий-137 является наиболее вероятным радионуклидом, сопутствующим стронцию-90 в природных водах, который так же является бета-излучателем, а, следовательно, будет мешать измерению на бета-радиометре.

Для определения влияния рН растворов было отобрано 8 проб объемом 30 мл каждая. В раствор вносили метку радиоактивного Sr-90, после чего устанавливали требуемое значение рН раствора с помощью растворов HCl и NaOH. Диапазон изменения рН был от 2 до 9. После того как произвели отбор исходных проб данные растворы поставили на сорбцию. Через неделю отобрали конечные пробы и спустя две недели произвели замеры на УМФ-2000. Пробы отбирали по 0,5 мл на кюветы, затем отправляли в сушильный шкаф. После сорбции все рН растворов измеряли.

Был проведен эксперимент с разными объемами растворов, для определения влияния объема на степень сорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При изучении неселективного концентрирования стронция определили сорбционные характеристики сорбентов представлены в табл.

По данным характеристикам видно, что сорбенты Т-3, Т-3 (прокаленный), Т-5, КУ-2 совершенно не подходят для нашей методики. На Т-3, Т-3 (прокаленном) сорбция стронция не идет в принципе. На сорбентах КУ-2 и Т-5 процентная степень сорбции составляет менее 10%. Наиболее перспективным является сорбент Dowex Marathon, но десорбция с данного сорбента составляет менее 20 %, возможно следует поменять концентрацию десорбирующего раствора на более высокую, либо изначально проводить промывку еще более слабой кислотой, для того чтобы удалить мешающие ионы.

Таблица – Сводная таблица характеристик сорбентов

Сорбент	SSr, %	Реализованная емкость по Sr, мг/г	Реализованный коэффициент распределения Sr, мл/г	% десорбции суммарный	Суммарный выход Sr, %
Т-3К	33,9	31,5	571	49,7	16,8

Dowex Marathon	60,0	78,9	2429	15,2	9,1
T-3	≈ 0	-	-	0	0
T-3 (прокал.)	≈ 0	-	-	0	0
T-5	4,5	3,4	46	≈ 100	4,5
KY-2	7,1	6,1	91	≈ 100	7,1

При определении влияния pH на степень сорбции получили следующие результаты. На сорбентах Dowex и КУ-2 стронций, барий, кальций и магний сорбируются в одном диапазоне pH, следовательно данные элементы будут заполнять емкость сорбента с одинаковой скоростью. Рабочая область для сорбента Dowex 6-10 ед. pH, в кислой среде сорбент не работает. Рабочая область сорбента КУ-2, 2-9 ед. pH, при pH = 10 наблюдается резкое снижение сорбционной способности сорбента.

Для сорбентов T-5 и T-3 наблюдаем, что преимущественно идет сорбция бария, стронция, затем кальция и магния. На T-5 в области 8-10 ед. pH максимальная степень (рабочая) сорбции бария равная 1. Для стронция степень сорбции 0,9 достигается при pH = 10.

Сорбент T-3 показывает неудовлетворительные результаты по стронцию, максимальна степень менее 50 % (0,45). Для бария же можно выделить рабочую область 8-10 ед. pH степень сорбции при этом будет изменяться от 0,8 до 1.

При определении влияния pH на сорбцию стронция сорбентом MnO₂-ТАЦ, определили, что максимальная степень сорбции наблюдается в растворе с pH ≈ 7 , S = 0,5. Данное значение не является удовлетворительным. Поэтому определили как объем пробы влияет на степень сорбции. Степень сорбции линейно падает с увеличением объема раствора. Наибольшая степень сорбции наблюдается при объеме раствора 10 мл, поэтому в дальнейших экспериментах использовали данный объем.

При повышении концентрации ионов Ca²⁺, NH₄⁺ наблюдается подавление сорбции стронция-90.

Цезий-137 не сорбируется на плоском сорбенте MnO₂-ТАЦ при любом значении pH. Следовательно, цезий-137 не будет попадать в измерительный источник стронция-90 при селективном выделении на данном сорбенте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена схема радиохимического анализа стронция-90 в природных водах, включающая в себя стадии предварительного концентрирования и селективного выделения стронция на плоский тонкослойный сорбент. Определили, что сорбент Dowex Marathon оказался

наиболее перспективным для концентрирования стронция, реализованные в динамике величины суммарной степени сорбции, коэффициента распределения и емкости по стронцию составили $S = 60 \%$, $K_d = 2400$ мл/г, ДОЕ = 79 мг/г.

Селективное выделение стронция на плоском тонкослойном сорбенте MnO_2 -ТАЦ показало что максимальная степень сорбции наблюдается в растворе с

$pH \approx 7$, в более кислой воде сорбция идет хуже, также идет хуже с увеличением объема первичного концентрата.

Цезий-137 не будет оказывать влияние на измерение стронция-90.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области в рамках проекта № 20-43-660055.

Библиографический список

1. Василенко. И.Я. Стронций радиоактивный / И.Я. Василенко, [и др.] // Энергия: экономика, техника, экология. – 2002, – № 4. – С. 26 – 32.
2. Путилина, В. С. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Стронций: анализ. Обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Федер. Гос. Бюджет. Учреждение науки Гос. Публич. Науч.-техн. Б-ка Сиб. Отд-ния Рос. Акад. Наук, Федер. Гос. Бюджет. Учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. Акад. Наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2013. – 95 с. – (Сер. Экология. Вып. 101). – ISBN 978-5-94560-242-7